

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 84

1. Zur Quantentheorie der Molekeln; von M. Born und R. Oppenheimer

Es wird gezeigt, daß die bekannten Anteile der Terme einer Molekel, die der Energie der Elektronenbewegung, der Kernschwingungen und der Rotationen entsprechen, systematisch als die Glieder einer Potenzentwicklung nach der vierten Wurzel des Verhältnisses Elektronenmasse zu (mittlerer) Kernmasse gewonnen werden können. Das Verfahren liefert u. a. eine Gleichung für die Rotationen, die eine Verallgemeinerung des Ansatzes von Kramers und Pauli (Kreisel mit eingebautem Schwungrad) darstellt. Ferner ergibt sich eine Rechtfertigung der von Franck und Condon angestellten Betrachtungen über die Intensität von Bandenlinien. Die Verhältnisse werden am Beispiel der zweiatomigen Molekeln erläutert.

Einleitung

Die Terme der Molekelspektren setzen sich bekanntlich aus Anteilen verschiedener Größenordnung zusammen; der größte Beitrag rührt von der Elektronenbewegung um die Kerne her, dann folgt ein Beitrag der Kernschwingungen, endlich die von den Kernrotationen erzeugten Anteile. Der Grund für die Möglichkeit einer solchen Ordnung liegt offensichtlich in der Größe der Masse der Kerne, verglichen mit der der Elektronen. Vom Standpunkte der älteren Quantentheorie, die die stationären Zustände mit Hilfe der klassischen Mechanik berechnet, ist dieser Gedanke von Born und Heisenberg¹⁾ durchgeführt worden; es wurde gezeigt, daß die aufgezählten Energieanteile als die Glieder wachsender Ordnung hinsichtlich des Verhältnisses $\sqrt{\frac{m}{M}}$ erscheinen, wo m die Elektronenmasse, M eine mittlere Kernmasse ist. Dabei traten aber Kernschwingungen und Rotationen in der gleichen (zweiten) Ordnung auf, was dem empirischen Befund (bei kleinen Rotationsquantenzahlen) widerspricht.

1) M. Born u. W. Heisenberg, Ann. d. Phys. 74. S. 1. 1924.

Hier soll die Frage vom Standpunkte der Quantenmechanik neu aufgenommen werden.¹⁾ Dabei stellt sich heraus, daß man nicht nach $\sqrt[2]{\frac{m}{M}}$, sondern nach $\sqrt[4]{\frac{m}{M}}$ entwickeln muß, um die natürliche Reihenfolge der Energieanteile zu bekommen. Die Überlegungen werden überdies viel einfacher und durchsichtiger als die der älteren Theorie. Die Kernschwingungen entsprechen den Gliedern 2. Ordnung, die Rotationen denen 4. Ordnung in der Entwicklung der Energie, während die Glieder 1. und 3. Ordnung verschwinden. Das Ausfallen der Glieder 1. Ordnung hängt mit der Existenz einer „Gleichgewichtslage“ der Kerne zusammen, in der die Elektronenenergie bei ruhenden Kernen ein Minimum ist. Die Terme 4. Ordnung für die Rotationsbewegungen stellen eine Verallgemeinerung des bekannten Ansatzes von Kramers und Pauli²⁾ dar, die das Verhalten einer Molekel durch das eines Kreisels mit eingebautem Schwungrad wiedergegeben haben. Um die Eigenfunktionen und damit die Übergangswahrscheinlichkeiten auch nur in nullter Näherung zu bestimmen, muß die Energieberechnung gerade bis zu den Gliedern 4. Ordnung (Rotationen) getrieben werden. Man erhält für die Wahrscheinlichkeiten gleichzeitiger Sprünge von Elektronen-, Schwingungs- und Rotationsquantenzahlen Ausdrücke, durch welche die von Franck³⁾ entwickelten, von Condon⁴⁾ ausgestalteten Vorstellungen eine präzise Fassung erhalten.

Die Näherungen von höherer als 4. Ordnung werden in der vorliegenden Arbeit nicht behandelt; sie würden den Kopplungen zwischen den drei Grundtypen der Bewegung entsprechen. Eine Durchrechnung dieser Effekte hätte nur Sinn bei gleichzeitiger Berücksichtigung aller Entartungen der Elektronenbewegung bei ruhenden Kernen, vor allem der Heisenbergschen Resonanzentartung infolge der Gleichheit

1) Bei der Diskussion der Grundlagen dieser Arbeit hat uns Hr. Dr. P. Jordan durch wertvolle Bemerkungen unterstützt, wofür wir ihm unsern Dank zum Ausdruck bringen möchten.

2) H. A. Kramers, *Zeitschr. f. Phys.* 13. S. 343. 1923; H. A. Kramers u. W. Pauli jr. 13. S. 351. 1923.

3) J. Franck, *Trans. Faraday Soc.* 1925.

4) E. Condon, *Phys. Rev.* 28. S. 1182. 1926; *Proc. Nat. Acad.* 13. S. 462. 1927.

der Elektronen (gegebenenfalls auch einiger Kerne) und bei zweiatomigen Molekeln der Entartung der Eigenrotation um die Kernverbindungslineie; auf diese verwickelten Betrachtungen soll hier verzichtet werden.

Als Beispiel werden die zweiatomigen Molekeln näher betrachtet, und zwar nicht nur nach der allgemeinen Methode, sondern noch nach einer andern, bei der die Rotation durch Separation der Variablen bereits in nullter Näherung berücksichtigt wird, ähnlich, wie es Born und Hückel¹⁾ in der älteren Quantentheorie gemacht haben.

§ 1. Bezeichnungen und Definitionen

Die Masse und die rechtwinkligen Koordinaten der Elektronen bezeichnen wir mit

$$m, x_k, y_k, z_k,$$

die der Kerne mit

$$M_i, X_i, Y_i, Z_i.$$

Ist M irgendein Mittelwert der M_i , so setzen wir

$$(1) \quad \kappa = \sqrt[4]{\frac{m}{M}}$$

und

$$(2) \quad M_i = M \frac{1}{\mu_i} = \frac{m}{\kappa^4 \mu_i};$$

dann sind die μ_i reine Zahlen der Größenordnung 1. Die potentielle Energie des Systems sei

$$(3) \quad \begin{cases} U(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots; X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2, \dots) \\ = U(x, X); \end{cases}$$

hier, wie überall im folgenden, werden wir durch x die Gesamtheit der Elektronenkoordinaten, durch X die der Kernkoordinaten darstellen. Die Funktion U hängt nur von der relativen Lage der Partikeln ab; doch machen wir von ihrer speziellen Formen (Coulombsches Gesetz) keinen Gebrauch. Der kinetischen Energie der Elektronen entspricht der Operator

$$(4) \quad T_E = - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \sum_x \sum_k \frac{\partial^2}{\partial x_k^2},$$

1) M. Born u. E. Hückel, Phys. Ztschr. 24. S. 1. 1923.

wobei das Zeichen \sum_x die Summe über Glieder bedeutet, die aus dem angeschriebenen durch zyklische Vertauschung von x, y, z hervorgehen.

Die kinetische Energie der Kerne ist

$$(5) \quad T_K = -\kappa^4 \frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum_x \sum_l \mu_l \frac{\partial^2}{\partial X_l^2}.$$

Die Gesamtenergie entspricht dem Operator

$$(6) \quad H = H_0 + \kappa^4 H_1,$$

wo

$$(7) \quad \begin{cases} T_E + U = H_0 \left(x, \frac{\partial}{\partial x}; X \right), \\ T_K = \kappa^4 H_1 \left(\frac{\partial}{\partial X} \right) \end{cases}$$

gesetzt ist.

Wir führen nun statt der rechtwinkligen Kernkoordinaten neue ein, nämlich $3N-6$ Funktionen

$$(8) \quad \xi_i = \xi_i(X),$$

die die *relative* Lage der Kerne zueinander festlegen, und 6 Funktionen

$$(9) \quad \vartheta_i = \vartheta_i(X),$$

die die Lage der Kernkonfiguration im Raume bestimmen. Man kann das in symmetrischer Weise etwa so machen, daß man die rechtwinkligen Koordinaten $\varepsilon_l, \eta_l, \zeta_l$ der Kerne bezüglich der instantanen Hauptträgheitsachsen einführt; zwischen diesen bestehen dann die 6 Gleichungen

$$\sum_l M_l \varepsilon_l = 0, \dots \quad \sum_l M_l \eta_l \zeta_l = 0, \dots$$

Man kann die ε_l, \dots also durch $3N-6$ unabhängige Parameter ξ_1, ξ_2, \dots ausdrücken:

$$\varepsilon_l = \varepsilon_l(\xi), \dots$$

Sodann bestehen zwischen den ursprünglichen und den neuen Koordinaten Transformationsgleichungen der Form

$$(10) \quad X_i = X_0 + \sum_y \alpha_{xy}(\vartheta, \varphi, \psi) \eta_y(\xi);$$

X_0, Y_0, Z_0 sind die Schwerpunktskoordinaten und die α_{xy} die Koeffizienten der orthogonalen Drehungsmatrix, also bekannte Funktionen der Eulerschen Winkel ϑ, φ, ψ . Die Größen

$X_0, Y_0, Z_0, \vartheta, \varphi, \psi$ sind die in (9) mit ϑ_i bezeichneten Funktionen. Durch (10) sind die X_i als Funktionen der ϑ_i, ξ_i bestimmt; durch Auflösen bekommt man die Ausdrücke (8) und (9).¹⁾

Durch diese Transformation wird die Energie H natürlich nicht in Anteile der Translation, Rotation und Relativbewegung der Kerne separiert. Wohl aber kann man H_1 in 3 Teile spalten, die sich im folgenden charakteristisch verschieden verhalten werden:

$$(11) \quad H_1 = H_{\xi\xi} + H_{\xi\vartheta} + H_{\vartheta\vartheta},$$

$H_{\xi\xi}$ ist homogen linear in den $\frac{\partial^2}{\partial \xi_i \partial \xi_j}$; $H_{\xi\vartheta}$ enthält die $\frac{\partial}{\partial \xi_i}$; $H_{\vartheta\vartheta}$ ist von allen Ableitungen nach den ξ_i frei. Man kann über diese Operatoren noch einige allgemeine Aussagen machen. Wendet man den ganzen Operator H_1 auf irgendeine Funktion $f(\xi)$ der relativen Kernkoordinaten ξ_i an, so muß die entstehende Größe $H_1 f(\xi)$ von der Lage im Raume, also von den ϑ_i , unabhängig sein. Insbesondere können in $H_{\xi\xi}$ die Koeffizienten der $\frac{\partial^2}{\partial \xi_i \partial \xi_j}$ nicht von den ϑ_i abhängen. Dagegen kommen in $H_{\xi\vartheta}$ neben den $\frac{\partial}{\partial \xi_i}$ die ξ_i, ϑ_i und $\frac{\partial}{\partial \vartheta_i}$, in $H_{\vartheta\vartheta}$ neben den $\frac{\partial^2}{\partial \vartheta_i \partial \vartheta_j}$ die $\frac{\partial}{\partial \vartheta_i}, \xi_i, \vartheta_i$ vor.

Für zweiatomige Molekeln werden wir diese Operatorfunktionen explizite angeben.

Das zu lösende mechanische Problem lautet

$$(12) \quad (H_0 + \kappa^4 H_1 - W)\psi = 0.$$

Wir werden zeigen, daß diejenige Lösung, welche einer Vereinigung der Kerne und Elektronen zu einer stabilen Molekel entspricht, durch Potenzentwicklung nach κ gewonnen werden kann.

§ 2. Elektronenbewegung bei festen Kernen

Setzt man in (12) $\kappa = 0$, so bekommt man eine Differentialgleichung für die x_k allein, in der die X_i als Parameter vorkommen:

1) Daß diese Auflösung im allgemeinen auf mehrdeutige Funktionen führen wird, spielt hier keine Rolle, ist aber physikalisch von Wichtigkeit; vgl. F. Hund, Ztschr. f. Phys. 43. S. 805. 1927.

$$(13) \quad \left\{ H_0 \left(x, \frac{\partial}{\partial x}; X \right) - W \right\} \psi = 0.$$

Sie stellt offenbar die Bewegung der Elektronen bei festgehaltenen Kernen dar. Wir nehmen an, daß dieses Eigenwertproblem gelöst sei. Die Eigenwerte hängen nur von den Verbindungen ξ_i der X_i ab; denn man kann das Koordinatensystem mit dem System der Hauptträgheitsachsen zusammenfallen lassen, wobei die $X_i = r_i(\xi)$ werden. In diesem Achsensystem sind auch die Eigenfunktionen außer von den x_k nur von den ξ_i abhängig; transformiert man aber auf beliebige raumfeste Achsen zurück, so treten daneben auch noch die ϑ_i auf.

Wir bezeichnen den n -ten Eigenwert und die zugehörige normierte Eigenfunktion mit

$$(14) \quad W = V_n(\xi), \quad \psi = \varphi_n(x; \xi, \vartheta),$$

so daß die Identität

$$(15) \quad \left\{ H_0 \left(x, \frac{\partial}{\partial x}; \xi, \vartheta \right) - V_n(\xi) \right\} \varphi_n(x; \xi, \vartheta) = 0$$

gilt. Dabei nehmen wir an, daß V_n ein *einfacher* Eigenwert ist. Tatsächlich wird dies nie der Fall sein, weil wegen der Gleichheit der Elektronen die von Heisenberg und Dirac entdeckte Resonanzentartung eintritt, bei zweiatomigen Molekeln überdies noch eine Entartung des Drehimpulses um die Achse. Aber da es sich uns hier nur um die Systematik des Näherungsverfahrens handelt, wollen wir von diesen Entartungen absehen. Ihre Berücksichtigung würde auf Säkulargleichungen in den höheren Näherungen führen.

Das wichtigste Ziel unserer Untersuchung ist der Nachweis, daß die Funktion $V_n(\xi)$ bei Bewegungen der Kerne die Rolle der potentiellen Energie spielt. Hierzu sind einige Hilfsformeln nötig, die wir jetzt ableiten wollen. Es handelt sich darum, zu zeigen, daß die Matrix, die zu den Ableitungen des Operators $H_0 \left(x, \frac{\partial}{\partial x}; \xi, \vartheta \right)$ nach den ξ_i (also bei festgehaltenen $x, \frac{\partial}{\partial x}$) gehört, auf die Ableitungen der Funktion $V_n(\xi)$ zurückgeführt werden kann.

Statt die Ableitungen nach den ξ_i direkt zu bilden, ersetzen wir überall ξ_i durch $\xi_i + \varkappa \zeta_i$ und differenzieren nach \varkappa ;

der Koeffizient einer Potenz von κ ist dann ein homogenes Polynom der ζ_i , dessen Koeffizienten die Ableitungen nach den ξ_i sind. So schreiben wir

$$(16) \quad V_n(\xi + \kappa \zeta) = V_n^0 + \kappa V_n^{(1)} + \kappa^2 V_n^{(2)} + \dots,$$

wo

$$(17) \quad \begin{cases} \text{a) } V_n^{(0)} = V_n(\xi), \\ \text{b) } V_n^{(1)} = \sum_i \zeta_i \frac{\partial V_n}{\partial \xi_i}, \\ \text{c) } V_n^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \zeta_i \zeta_j \frac{\partial^2 V_n}{\partial \xi_i \partial \xi_j}, \\ \dots \end{cases}$$

und in entsprechender Weise

$$(18) \quad \begin{cases} H_0 = H_0^0 + \kappa H_0^{(1)} + \kappa^2 H_0^{(2)} + \dots, \\ \varphi_n = \varphi_n^0 + \kappa \varphi_n^{(1)} + \kappa^2 \varphi_n^{(2)} + \dots \end{cases}$$

Man kann nun die Größen $\varphi_n^{(1)}$, $\varphi_n^{(2)}$ nach den Eigenfunktionen $\varphi_n^0(x; \xi, \vartheta)$ entwickeln; wir setzen:

$$(19) \quad \begin{cases} \text{a) } \varphi_n^{(1)} = \sum_{n'} u_{nn'}^{(1)} \varphi_{n'}^0, \\ \text{b) } \varphi_n^{(2)} = \sum_{n'} u_{nn'}^{(2)} \varphi_{n'}^0, \\ \dots \end{cases}$$

Dabei ist $u_{nn'}^{(r)}$ ein homogenes Polynom r -ten Grades in den ζ_i , z. B.¹⁾

$$(20) \quad \begin{cases} u_{nn'}^{(1)} = \sum_i \zeta_i \int \overline{\varphi_{n'}^0} \frac{\partial \varphi_n^0}{\partial \xi_i} dx, \\ u_{nn'}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \zeta_i \zeta_j \int \overline{\varphi_{n'}^0} \frac{\partial^2 \varphi_n^0}{\partial \xi_i \partial \xi_j} dx. \end{cases}$$

Die hier auftretenden Integrale, in denen dx das Volumenelement im Konfigurationsraum der Elektronen bedeutet, sind von der Orientierung des Kernsystems im Raume, also von den ϑ_i , unabhängig; man kann sie etwa im System der Hauptträgheitsachsen auswerten.

Ist nun F irgendein auf die x_i wirkender Operator, so wollen wir

$$(21) \quad \int \overline{\varphi_{n'}^0} F \varphi_n^{(r)} dx = F_{nn'}^{(r)}$$

1) \bar{x} ist die zu x konjugiert komplexe Zahl.

das Matricelement r -ter Ordnung von F nennen. Für $r = 0$ geht es in das gewöhnliche Matricelement

$$(22) \quad F_{nn'}^0 = F_{nn'} = \int \overline{\varphi_{n'}} F \varphi_n^0 dx$$

über. Allgemein ist nach (19):

$$(23) \quad F_{nn'}^{(r)} = \sum_{n''} u_{nn''}^{(r)} F_{n''n'}.$$

Nun folgt aus (15) für $\kappa = 0$

$$(24) \quad (H_0^0 - V_n^0)_{nn'}^{(r)} = u_{nn'}^{(r)} (V_{n'}^0 - V_n^0).$$

Ferner ergeben sich durch Einsetzen der Reihen (16) und (18) in (15) zunächst die Identitäten:

$$(25) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{a) } (H_0^0 - V_n^0) \varphi_n^{(1)} + (H_0^{(1)} - V_n^{(1)}) \varphi_n^0 = 0, \\ \text{b) } (H_0^0 - V_n^0) \varphi_n^{(2)} + (H_0^{(1)} - V_n^{(1)}) \varphi_n^{(1)} \\ \quad \quad \quad + (H_0^{(2)} - V_n^{(2)}) \varphi_n^0 = 0, \\ \dots \end{array} \right.$$

Multipliziert man diese mit $\overline{\varphi_{n'}}$ und integriert über die x_i , so erhält man mit Rücksicht auf (24):

$$(26) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{a) } u_{nn'}^{(1)} (V_{n'}^0 - V_n^0) + (H_0^{(1)})_{nn'} - V_n^{(1)} \delta_{nn'} = 0, \\ \text{b) } u_{nn'}^{(2)} (V_{n'}^0 - V_n^0) + (H_0^{(1)})_{nn'} \\ \quad \quad \quad + (H_0^{(2)})_{nn'} - V_n^{(2)} \delta_{nn'} = 0, \\ \dots \end{array} \right.$$

Hieraus kann man der Reihe nach $(H_0^{(1)})_{nn'}$, $(H_0^{(2)})_{nn'}$, ... berechnen, d. h. die Matricelemente $\left(\frac{\partial H_0}{\partial \xi_i}\right)_{nn'}$, $\left(\frac{\partial^2 H_0}{\partial \xi_i \partial \xi_j}\right)_{nn'}$, ... Von diesen Formeln werden wir nachher Gebrauch machen.¹⁾

§ 3. Aufstellung der Näherungsgleichungen

Eine beliebige Konfiguration von Elektronen und Kernen läßt sich natürlich nicht mit einem allgemeinen Näherungsverfahren behandeln. Wir wollen hier nur diejenigen Zustände ins Auge fassen, die einer stabilen Molekel entsprechen. Daher stellen wir folgende Frage an die Spitze:

1) Das klassische Analogon zu der einfachsten Folgerung dieser Formeln, nämlich der aus (26 a) für $n = n'$ folgenden Identität $(H_0^{(1)})_{nn} = V_n^{(1)}$ findet sich bei W. Pauli, Ann. d. Phys. 68. S. 177. 1922; vgl. insbesondere § 4, Formel (11).

Gibt es ein Wertsystem der relativen Kernkoordinaten ξ_i von der Art, daß die Eigenfunktionen ψ_n des Energieoperators (6), soweit sie von den ξ_i abhängen, nur in einer kleinen Nachbarschaft dieses Wertsystems merklich von Null verschiedene Werte haben?

Diese wellenmechanische Forderung entspricht offenbar der klassischen Bedingung, daß die Kerne nur kleine Schwingungen um eine Gleichgewichtslage ausführen; denn $|\psi_n|^2$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, bei gegebener Energie eine bestimmte Konfiguration anzutreffen.

Als ungestörtes System betrachten wir also die Elektronenbewegung für eine zunächst beliebig, aber fest gewählte Kernkonfiguration ξ_i . Sodann entwickeln wir alle Größen nach kleinen Abweichungen von ξ_i , die wir mit $\kappa \zeta_i$ bezeichnen; wir setzen damit voraus, daß der „Schwingungsbereich“ mit κ gegen Null geht, eine Annahme, die erst durch den Erfolg gerechtfertigt werden kann.

Sodann haben wir wie in § 2, (18) die Entwicklung

$$(27) \quad H_0 \left(x, \frac{\partial}{\partial x}; \xi + \kappa \zeta, \vartheta \right) = H_0^0 + \kappa H_0^{(1)} + \kappa^2 H_0^{(2)} + \dots,$$

wo

$$(28) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{a) } H_0^0 = H_0 \left(x, \frac{\partial}{\partial x}; \xi \right), \\ \text{b) } H_0^{(1)} = \sum_i \zeta_i \frac{\partial H_0}{\partial \xi_i}, \\ \text{c) } H_0^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \zeta_i \zeta_j \frac{\partial^2 H_0}{\partial \xi_i \partial \xi_j}, \\ \dots \end{array} \right.$$

und nach (11) wegen $\frac{\partial}{\partial \xi} = \frac{1}{\kappa} \frac{\partial}{\partial \zeta}$:

$$(29) \quad \left\{ \begin{array}{l} \kappa^4 H_1 \left(X, \frac{\partial}{\partial X} \right) = \kappa^4 \left(\frac{1}{\kappa^2} H_{\zeta\zeta} + \frac{1}{\kappa} H_{\zeta\vartheta} + H_{\vartheta\vartheta} \right) \\ = \kappa^2 H_{\zeta\zeta}^0 + \kappa^3 (H_{\zeta\vartheta}^0 + H_{\zeta\zeta}^{(1)}) + \kappa^4 (H_{\vartheta\vartheta}^0 + H_{\zeta\vartheta}^{(1)} + H_{\zeta\zeta}^{(2)}) + \dots \end{array} \right.$$

wo

$$(30) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{a) } H_{\zeta\zeta}^0 = H_{\zeta\zeta}^0 \left(\xi, \frac{\partial^2}{\partial \zeta_i \partial \zeta_j} \right), \\ \text{b) } H_{\zeta\zeta}^{(1)} = \sum_i \zeta_i \frac{\partial H_{\zeta\zeta}^0}{\partial \xi_i}, \\ \dots \end{array} \right.$$

$$(31) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{a) } H_{\zeta\vartheta}^0 = H_{\zeta\vartheta}^0 \left(\xi, \vartheta, \frac{\partial}{\partial \zeta}, \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right), \\ \text{b) } H_{\zeta\vartheta}^{(1)} = \sum_i \zeta_i \frac{\partial H_{\zeta\vartheta}^0}{\partial \xi_i}, \\ \dots \end{array} \right.$$

$$(32) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{a) } H_{\vartheta\vartheta}^0 = H_{\vartheta\vartheta}^0 \left(\xi, \vartheta, \frac{\partial^2}{\partial \vartheta_i \partial \vartheta_j} \right), \\ \text{b) } H_{\vartheta\vartheta}^{(1)} = \sum_i \zeta_i \frac{\partial^2 H_{\vartheta\vartheta}^0}{\partial \xi_i}, \\ \dots \end{array} \right.$$

Die Argumente ξ_i sind von jetzt an als Konstante zu betrachten.

Der gesamte Energieoperator wird also:

$$(33) \quad \left\{ \begin{array}{l} H = H_0^0 + \kappa H_0^{(1)} + \kappa^2 (H_0^{(2)} + H_{\zeta\zeta}^0) \\ \quad + \kappa^3 (H_0^{(3)} + H_{\zeta\vartheta}^0 + H_{\zeta\zeta}^{(1)}) \\ \quad + \kappa^4 (H_0^{(4)} + H_{\vartheta\vartheta}^0 + H_{\zeta\vartheta}^{(1)} + H_{\zeta\zeta}^{(2)}) + \dots \end{array} \right.$$

Die folgenden Glieder haben alle dieselbe Form und entstehen aus dem Gliede mit κ^4 der Reihe nach durch Erhöhung der oberen Indizes um 1.

Wir entwickeln nun auch die gesuchte Eigenfunktion und den Energieparameter nach κ :

$$(34) \quad \left\{ \begin{array}{l} \psi = \psi^0 + \kappa \psi^{(1)} + \kappa^2 \psi^{(2)} + \dots, \\ W = W^0 + \kappa W^{(1)} + \kappa^2 W^{(2)} + \dots \end{array} \right.$$

Dann erhalten wir folgende Näherungsgleichungen:

$$(35) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{a) } (H_0^0 - W^0) \psi^0 = 0, \\ \text{b) } (H_0^0 - W^0) \psi^{(1)} = (W^{(1)} - H_0^{(1)}) \psi^0, \\ \text{c) } (H_0^0 - W^0) \psi^{(2)} = (W^{(2)} - H_0^{(2)} - H_{\zeta\zeta}^0) \psi^0 \\ \quad + (W^{(1)} - H_0^{(1)}) \psi^{(1)}, \\ \text{d) } (H_0^0 - W^0) \psi^{(3)} = (W^{(3)} - H_0^{(3)} - H_{\zeta\vartheta}^0 - H_{\zeta\zeta}^{(1)}) \psi^0 \\ \quad + (W^{(2)} - H_0^{(2)} - H_{\zeta\zeta}^0) \psi^{(1)} + (W^{(1)} - H_0^{(1)}) \psi^{(2)}, \\ \text{e) } (H_0^0 - W^0) \psi^{(4)} = (W^{(4)} - H_0^{(4)} - H_{\vartheta\vartheta}^0 - H_{\zeta\vartheta}^{(1)} - H_{\zeta\zeta}^{(2)}) \psi^0 \\ \quad + (W^{(3)} - H_0^{(3)} - H_{\zeta\vartheta}^0 - H_{\zeta\zeta}^{(1)}) \psi^{(1)} \\ \quad + (W^{(2)} - H_0^{(2)} - H_{\zeta\zeta}^0) \psi^{(2)} + (W^{(1)} - H_0^{(1)}) \psi^{(3)}, \\ \dots \end{array} \right.$$

§ 4. Lösung der Näherungsgleichungen nullter und erster Ordnung: Kerngleichgewicht

Die Gleichung nullter Näherung (35a) stellt die in § 2 diskutierte Elektronenbewegung bei festen Kernen dar. Aus der in § 2 eingeführten, zum Eigenwert $V_n^0 = V_n(\xi)$ gehörigen normierten Eigenlösung $\varphi_n^0(x; \xi, \vartheta)$ erhält man die allgemeine Lösung in der Form

$$(36) \quad \psi_n^0 = \chi_n^0(\zeta, \vartheta) \varphi_n^0(x; \xi, \vartheta),$$

wo χ_n^0 eine zunächst willkürliche Funktion der Argumente ζ_i, ϑ_j ist; diese muß man zur Verfügung haben, um die Lösbarkeit der folgenden Näherungsgleichungen zu erreichen.

Die folgende Näherungsgleichung (35b)

$$(37) \quad (H_0^0 - W_n^0) \psi_n^{(1)} = (W_n^{(1)} - H_0^{(1)}) \psi_n^0$$

ist nämlich nur lösbar, wenn die rechte Seite auf ψ_n^0 (bezüglich der Elektronenkoordinaten x_i) orthogonal¹⁾ ist. Das gibt die Bedingung

$$(38) \quad \{(H_0^{(1)})_{nn} - W^{(1)}\} \chi_n^0(\zeta, \vartheta) = 0,$$

wo $(H_0^{(1)})_{nn}$ das Diagonalelement des Operators $H_0^{(1)}$ bezüglich der x_i , also nach (28b) eine homogene lineare Funktion der ζ_i ist. Diese soll nun nach (38) konstant sein, da $\chi_n^0(\zeta, \vartheta)$ nicht identisch verschwinden kann, ohne daß dasselbe für ψ_n^0 gilt. Daraus folgt

$$(39) \quad W^{(1)} = 0, \quad (H_0^{(1)})_{nn} = 0.$$

Nach (26a) und (17) ist aber

$$(H_0^{(1)})_{nn} = V_n^{(1)} = \sum_i \zeta_i \frac{\partial V_n}{\partial \xi_i}.$$

Also erhält man:

$$(40) \quad \frac{\partial V_n}{\partial \xi_i} = 0.$$

Die Fortsetzbarkeit unseres Näherungsverfahrens verlangt demnach, daß die relativen Kernkoordinaten ξ_i nicht beliebig gewählt werden dürfen, sondern einem Extremwert der Elektronenenergie $V_n(\xi)$ entsprechen müssen. Die Existenz eines solchen ist also die Bedingung für die Möglichkeit der Existenz der Molekel, ein Satz, der gewöhnlich als selbstverständlich

1) Wir definieren die Orthogonalität zweier Funktionen $f(x)$ und $g(x)$ durch $\int \overline{f(x)} g(x) dx = 0$.

richtig angenommen wird. Wir werden nachher zeigen, daß es sich notwendig um ein Minimum handeln muß.

Die Funktion $\chi_n^0(\xi, \vartheta)$ bleibt zunächst unbestimmt. Setzt man in (37) $W_n^0 = V_n^0(\xi) = V_n^0$, $W_n^{(1)} = 0$ und $\psi_n^0 = \chi_n^0 \varphi_n^0$ ein, so erhält man für $\psi_n^{(1)}$ die Bestimmungsgleichung

$$(41) \quad (H_0^0 - V_n^0) \psi_n^{(1)} = -H_0^{(1)} \varphi_n^0 \chi_n^0.$$

Eine Lösung dieser ist nach (25 a)

$$\psi_n^{(1)} = \chi_n^0 \varphi_n^{(1)},$$

wo $\varphi_n^{(1)}$ die durch (18) definierte Funktion (19 a) ist. Die allgemeine Lösung erhält man daraus durch Addition einer Lösung φ_n^0 der homogenen Gleichung mit dem zunächst unbestimmten Faktor $\chi_n^{(1)}(\xi, \vartheta)$:

$$(42) \quad \psi_n^{(1)} = \chi_n^0 \varphi_n^{(1)} + \chi_n^{(1)} \varphi_n^0.$$

§ 5. Lösung der Näherungsgleichungen zweiter und dritter Ordnung: Kernschwingungen

Wir gelangen nun zur Näherungsgleichung (35 c), die nach Einsetzen der bereits gefundenen Lösungen der niederen Näherungen so lautet:

$$(43) \quad \begin{cases} (H_0^0 - V_n^0) \psi_n^{(2)} = (W_n^{(2)} - H_0^{(2)} - H_{\xi\xi}^0) \chi_n^0 \varphi_n^0 \\ \quad \quad \quad - H_0^{(1)} (\chi_n^0 \varphi_n^{(1)} + \chi_n^{(1)} \varphi_n^0). \end{cases}$$

Damit diese lösbar ist, muß wiederum die rechte Seite auf φ_n^0 orthogonal sein; das liefert mit den in § 2 eingeführten Bezeichnungen wegen (39):

$$\{(H_0^{(2)} + H_{\xi\xi}^0)_{nn} + (H_0^{(1)})_{nn}^{(1)} - W_n^{(2)}\} \chi_n^0 = 0.$$

Nun folgt aber aus (26 b) für $V_n^{(1)} = 0$:

$$(44) \quad (H_0^{(2)})_{nn} + (H_0^{(1)})_{nn}^{(1)} = V_n^{(2)}.$$

Da ferner $H_{\xi\xi}^0$ nach (30 a) von den x_k gar nicht abhängt, so erhalten wir:

$$(45) \quad \{H_{\xi\xi}^0 + V_n^{(2)} - W_n^{(2)}\} \chi_n^0 = 0.$$

Beachtet man hier die durch (17 c), (30 a) gegebene Bedeutung von $H_{\xi\xi}^0$ und $V_n^{(2)}$, so sieht man, daß (45) die Gleichung der harmonischen Kernschwingungen darstellt:

$$(46) \quad \left\{ H_{\xi\xi}^0 \left(\xi, \frac{\partial^2}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \zeta_i \zeta_j \frac{\partial^2 V_n}{\partial \xi_i \partial \xi_j} - W_n^{(2)} \right\} \chi_n = 0.$$

Diese Gleichung zeigt, daß die Funktion $V_n(\xi)$ tatsächlich bis zu Gliedern 2. Ordnung die Rolle der potentiellen Energie der Kerne spielt. Für die Existenz einer stabilen Molekel ergibt sich nun die weitere Bedingung, daß der durch (40) bestimmte Extremalwert von $V_n(\xi)$ ein Minimum sein muß; denn die quadratische Form $V_n^{(2)}$ muß positiv definit sein, damit alle Freiheitsgrade ζ_i stabil und Schwingungen um die Gleichgewichtslage möglich sind. Bekanntlich ist die Schwingungsgleichung (46) durch eine lineare Transformation der ζ_i auf „Normalkoordinaten“ η_i separierbar. Ist $\sigma_{ns}^0(\zeta)$ die zum Eigenwert $W_{ns}^{(2)}$ gehörige normierte Eigenlösung von (46), so ist die allgemeine Lösung

$$(47) \quad \begin{cases} \text{a) } W^{(2)} = W_{ns}^{(2)}, & \chi_n^0 = \chi_{ns}^0, \quad \text{wo} \\ \text{b) } \chi_{ns}^0 = \varrho_{ns}(\vartheta) \sigma_{ns}^0(\zeta). \end{cases}$$

Der Index s soll also die Quantenzahlen der Kernschwingungen zusammenfassen. $\varrho_{ns}^0(\vartheta)$ ist eine zunächst unbestimmte Funktion der ϑ_i , deren Einführung für die Fortsetzbarkeit des Verfahrens notwendig ist.

Bekanntlich ist $\sigma_{ns}^0(\zeta)$ eine lineare Kombination von Produkten Hermitescher Orthogonalfunktionen der einzelnen Normalkoordinaten η_i ; diese Funktionen haben die Eigenschaft, außerhalb des Gebietes der Librationsgrenzen der klassischen Mechanik sehr schnell (exponentiell) gegen Null abzufallen. Damit ist nachträglich unser Ansatz ($\xi + \varkappa \zeta$) gerechtfertigt, indem es sich zeigt, daß er tatsächlich auf Lösungen führt, die in bezug auf die ξ -Oszillationen in Grenzen bleiben, die mit \varkappa verschwinden. Wir benutzen von den Hermiteschen Orthogonalfunktionen ferner die Eigenschaft, daß sie entweder gerade oder ungerade Funktionen ihres Arguments sind.

Ist Φ irgendein auf die ζ_i wirkender Operator, so können wir die zugehörige Matrix

$$(48) \quad \Phi_{\substack{nn' \\ ss'}} = \int \overline{\sigma_{n's'}^0} \Phi \sigma_{ns}^0 d\zeta$$

bilden, wo $d\zeta$ das Volumenelement im Raume der ζ_i ist.

Um die Gleichung (43) zu lösen, setzen wir auf der rechten Seite nach (45)

$$(W_{ns}^{(2)} - H_{\zeta\zeta}^0) \chi_{ns}^0 = V_n^{(2)} \chi_{ns}^0$$

ein; dann lautet (43)

$$(49) \quad \begin{cases} (H_0^0 - V_n^0) \psi_n^{(2)} \\ = (V_n^{(2)} - H_0^{(2)}) \chi_{ns}^0 \varphi_n^0 - H_0^{(1)} (\chi_{ns}^0 \varphi_n^{(1)} + \chi_{ns}^{(1)} \varphi_n^0). \end{cases}$$

Ihre allgemeine Lösung ist

$$(50) \quad \psi_n^{(2)} = \chi_{ns}^0 \varphi_n^{(2)} + \chi_{ns}^{(1)} \varphi_n^{(1)} + \chi_{ns}^{(2)} \varphi_n^0,$$

wo $\chi_{ns}^{(2)}$ eine neue unbestimmte Funktion der ζ_i, ϑ_j bedeutet; man überzeugt sich davon leicht auf Grund der Identitäten (25).

Nun gehen wir zur Untersuchung der Näherungsgleichung 3. Ordnung (35 d) über, die nach Einsetzen der bereits bestimmten Größen so lautet:

$$(51) \quad \begin{cases} (H_0^0 - V_n^0) \psi_n^{(3)} = (W^{(3)} - H_0^{(3)} - H_{\zeta\vartheta}^0 - H_{\zeta\zeta}^{(1)}) \chi_{ns}^0 \varphi_n^0 \\ + (W_{ns}^{(2)} - H_0^{(2)} - H_{\zeta\zeta}^0) (\chi_{ns}^0 \varphi_n^{(1)} + \chi_{ns}^{(1)} \varphi_n^0) \\ - H_0^{(1)} (\chi_{ns}^0 \varphi_n^{(1)} + \chi_{ns}^{(1)} \varphi_n^{(1)} + \chi_{ns}^{(2)} \varphi_n^0). \end{cases}$$

Die rechte Seite können wir uns nach den φ_n^0 entwickelt denken; wir schreiben

$$(52) \quad (H_0^0 - V_n^0) \psi_n^{(3)} = W^{(3)} \chi_{ns}^0 \varphi_n^0 - \sum_{n'} F_{nn'}^{(3)} \varphi_{n'}^0,$$

wo

$$(53) \quad F_{nn'}^{(3)} = F_{nn'}^{(3,1)} \chi_{ns}^{(2)} + F_{nn'}^{(3,2)} \chi_{ns}^{(1)} + F_{nn'}^{(3,3)} \chi_{ns}^0;$$

dabei sind die F Operatoren nach ζ und ϑ , und zwar

$$(54) \quad \begin{cases} \text{a) } F_{nn'}^{(3,1)} = (H_0^{(1)})_{nn'} \\ \text{b) } F_{nn'}^{(3,2)} = (H_{\zeta\zeta}^0 - H_0^{(2)} - W_{ns}^{(2)})_{nn'} + (H_0^{(1)})_{nn'}^{(1)}, \end{cases}$$

während wir von $F_{nn'}^{(3,3)}$ nur so viel auszusagen haben, daß es eine homogene Funktion 3. Grades der ζ_i und der $\frac{\partial}{\partial \zeta_i}$ ist.

Damit (52) lösbar ist, muß

$$W^{(3)} \chi_{ns}^0 - F_{nn}^{(3)} = 0$$

sein; wegen (53) und (54a) bedeutet das

$$(55) \quad F_{nn}^{(3,2)} \chi_{ns}^{(1)} = (W^{(3)} - F_{nn}^{(3,3)}) \chi_{ns}^0,$$

wo nach (54b) und (44)

$$F_{nn}^{(3,2)} = H_{\zeta\zeta}^0 - V_n^{(2)} - W_{ns}^{(2)}$$

ist. (55) ist also die zur Schwingungsgleichung (45) gehörende inhomogene Gleichung; da (45) die zum Eigenwert $W_{ns}^{(2)}$ gehörige normierte Lösung σ_{ns}^0 hat, so ist (55) nur lösbar, wenn die mit $\overline{\sigma_{ns}^0}$ multiplizierte rechte Seite ein verschwindendes Integral über den ζ -Raum hat. Das gibt wegen (47b) eine Differentialgleichung für $\varrho_{ns}^0(\vartheta)$:

$$\left(F_{nn}^{(3,3)} - W^{(3)} \right) \varrho_{ns}^0 = 0.$$

Aber da, wie wir sahen, $F_{nn}^{(3,3)}$ ungerade in den ζ_i und $\frac{\partial}{\partial \zeta_i}$ ist, so muß das Diagonalelement der zugehörigen ζ -Matrix verschwinden. Denn transformiert man auf die Normalkoordinaten η_i , so wird σ_{ns}^0 eine Summe von Produkten Hermite'scher Orthogonalfunktionen, $F_{nn}^{(3,3)}$ ein Polynom ungerader Ordnung in den η_i und $\frac{\partial}{\partial \eta_i}$, so daß jedes Glied mindestens eines der η_i oder $\frac{\partial}{\partial \eta_i}$ in ungerader Potenz enthält; daher verschwindet bei der ζ -Matrixbildung jedes Glied einzeln. Es folgt also

$$(56) \quad W^{(3)} = 0,$$

und ϱ_{ns}^0 bleibt vorläufig weiter unbestimmt.

Nunmehr läßt sich (55) lösen:

$$(57) \quad \chi_{ns}^{(1)} = S_{ns}^{(1)} \varrho_{ns}^0,$$

wo $S_{ns}^{(1)}$ folgender Operator bezüglich der ϑ_i ist:

$$(58) \quad S_{ns}^{(1)} = \sum_{s'}' \frac{F_{nn}^{(3,3)} \sigma_{ns'}^0}{W_{ns}^{(2)} - W_{ns'}^{(2)}}.$$

Endlich wird die Lösung von (52)

$$(59) \quad \psi_n^{(3)} = \sum_{n'}' \frac{F_{nn'}^{(3)} \varphi_{n'}^0}{V_n^0 - V_{n'}^0},$$

und das hat nach (53) die Form

$$(60) \quad \psi_n^{(3)} = \sum_{n'}' \left(G_{nn'}^{(3,1)} \chi_{ns}^{(2)} \varphi_{n'}^0 + G_{nn'}^{(3,2)} \chi_{ns}^{(1)} \varphi_{n'}^0 + G_{nn'}^{(3,3)} \chi_{ns}^0 \varphi_{n'}^0 \right),$$

wo

$$(61) \quad G_{nn'}^{(3,2)} = \frac{F_{nn'}^{(3,2)}}{V_n^0 - V_{n'}^0}$$

gesetzt ist. Nach (54) ist $G_{nn'}^{(3,1)}$ eine Zahl, $G_{nn'}^{(3,2)}$ ein Differentialoperator bezüglich der ζ_i , $G_{nn'}^{(3,3)}$ ein Operator bezüglich der ζ_i und ϑ_j .

Nach § 2, (26a) ist

$$\begin{aligned} \sum_n' G_{nn'}^{(3,1)} \chi_{ns}^{(2)} \varphi_n^0 &= \sum_n' \frac{(H_0^{(1)})_{nn'} \varphi_{n'}^0}{V_n^0 - V_{n'}^0} \chi_{ns}^{(2)} \\ &= \sum_n' u_{nn'}^{(1)} \varphi_{n'}^0 \chi_{ns}^{(2)} \\ &= \varphi_n^{(1)} \chi_{ns}^{(2)}; \end{aligned}$$

also wird

$$(62) \quad \psi_n^{(3)} = \varphi_n^{(1)} \chi_{ns}^{(2)} + \sum_n' (G_{nn'}^{(3,2)} \chi_{ns}^{(1)} \varphi_{n'}^0 + G_{nn'}^{(3,3)} \chi_{ns}^0 \varphi_{n'}^0).$$

§ 6. Lösung der Näherungsgleichungen

vierter und höherer Ordnung: Rotationen und Koppelungseffekte

Die Näherungsgleichungen 4. Ordnung (35e) lauten nach Einsetzen der bereits bestimmten Größen:

$$(63) \quad \left\{ \begin{aligned} (H_0^0 - V_n^0) \psi_n^{(4)} &= \\ &= (W^{(4)} - H_0^{(4)} - H_{\vartheta\vartheta}^0 - H_{\zeta\vartheta}^{(1)} - H_{\zeta\zeta}^{(2)}) \chi_{ns}^0 \varphi_n^0 \\ &- (H_0^{(3)} + H_{\zeta\vartheta}^0 + H_{\zeta\zeta}^{(1)}) (\chi_{ns}^{(0)} \varphi_n^0 + \chi_{ns}^0 \varphi_n^{(1)}) \\ &+ (W_{ns}^{(2)} - H_0^{(2)} + H_{\zeta\zeta}^0) (\chi_{ns}^{(2)} \varphi_n^0 + \chi_{ns}^{(1)} \varphi_n^{(1)} + \chi_{ns}^0 \varphi_n^{(2)}) \\ &- H_0^{(1)} \{ \varphi_n^{(1)} \chi_{ns}^{(2)} + \sum_n' (G_{nn'}^{(3,2)} \chi_{ns}^{(1)} \varphi_{n'}^0 + G_{nn'}^{(3,3)} \chi_{ns}^0 \varphi_{n'}^0) \}. \end{aligned} \right.$$

Wir entwickeln wieder die rechte Seite nach den φ_n^0 :

$$(64) \quad (H_0^0 - V_n^0) \psi_n^{(4)} = W^{(4)} \chi_{ns}^0 \varphi_n^0 - \sum_n' F_{nn'}^{(4)} \varphi_{n'}^0,$$

wo

$$(65) \quad F_{nn'}^{(4)} = F_{nn'}^{(4,2)} \chi_{ns}^{(2)} + F_{nn'}^{(4,3)} \chi_{ns}^{(1)} + F_{nn'}^{(4,4)} \chi_{ns}^0;$$

hier ist

$$(66) \quad F_{nn'}^{(4,2)} = (H_{\zeta\zeta}^0 - H_0^{(2)} - W_{ns}^{(2)})_{nn'} + (H_0^{(1)})_{nn'}^{(1)}$$

und das ist mit $F_{nn'}^{(3,2)}$ (54b) identisch, während $F_{nn'}^{(4,3)}$ ungerader Ordnung in den ζ_i , $\frac{\partial}{\partial \zeta_i}$ ist, $F_{nn'}^{(4,4)}$ aber gerader Ordnung. Die Integrabilitätsbedingung von (64) lautet:

$$W^{(4)} \chi_{ns}^0 - F_{nn}^{(4)} = 0;$$

das bedeutet nach (65)

$$(67) \quad F_{nn}^{(4,2)} \chi_{ns}^{(2)} = (W^{(4)} - F_{nn}^{(4,4)}) \chi_{ns}^0 - F_{nn}^{(4,3)} \chi_{ns}^{(1)}.$$

Die linke Seite stimmt wegen (66) wieder mit der der Schwingungsgleichung (45) überein. Die rechte Seite muß also auf σ_{ns}^0 normal sein. Setzt man die Werte von $\chi_{ns}^{(1)}$ und $\chi_{ns}^{(1)}$ aus (47b) und (57) ein und benutzt das Symbol

$$(68) \quad \left\{ \begin{aligned} (\Phi)_{s's'}^{(1)} &= \int \overline{\sigma_{ns'}^0} \Phi \delta_{ns}^{(1)} d\zeta \\ &= \sum_{s''} \frac{(\Phi F_{nn}^{(3,3)})_{s's''}}{W_{ns}^{(2)} - W_{ns''}^{(2)}}, \end{aligned} \right.$$

so erhält man

$$(69) \quad \left\{ F_{nn}^{(4,4)} + (F_{nn}^{(4,3)})_{ss}^{(1)} - W^{(4)} \right\} \rho_{ns}^0 = 0.$$

Diese Gleichung bestimmt endlich die Funktion $\rho_{ns}^0(\vartheta)$, also die Bewegung des Systems der Hauptträgheitsachsen im Raume, die Translationen und Rotationen. Das Hauptglied des Operators in (69) ist dasjenige, welches die zweiten Ableitungen nach den ϑ_i enthält; ein Blick auf (63) zeigt, daß es aus $H_{\vartheta\vartheta}^0 \chi_{ns}^0 \varphi_n^0$ entsteht, ihm entspricht also in $F_{nn}^{(4,4)}$ das Glied

$$(70) \quad (\overline{H_{\vartheta\vartheta}^0})_n = \int \overline{\varphi_n^0} H_{\vartheta\vartheta}^0 (\varphi_n^0 \dots) dx,$$

wo an die Stelle der Punkte die Funktion einzusetzen ist, auf die der Operator wirkt. Da der Operator (70) von den ζ_i unabhängig ist, so sind die Diagonalglieder der zugehörigen s -Matrix mit ihm selbst identisch. Physikalisch bedeutet die Tatsache, daß statt des einfachen Operators $H_{\vartheta\vartheta}^0$ der kompliziertere $(\overline{H_{\vartheta\vartheta}^0})_n$ auftritt, eine Koppelung der Kreiselbewegung der Kerne mit der Elektronenbewegung. Es handelt sich, wie wir nachher am Beispiel der zweiatomigen Molekel sehen

werden, um diejenigen Effekte, die Kramers und Pauli¹⁾ durch die Annahme eines im Kreisel eingebauten „Schwungrads“ darzustellen versucht haben. Sodann gibt es in (69) Terme, die sich aus dem Operator $H_{\zeta, \vartheta}$ ableiten; sie entsprechen einer Koppelung der Kreiselbewegung mit Drehimpulsen, die infolge der Kernschwingungen entstehen. Endlich sind Glieder da, die auf die ϑ_i nicht wirken; sie geben einen Zusatz der Ordnung κ^4 zur Schwingungsenergie.

Da die Translationen sich immer in trivialer Weise abseparieren lassen, betrachten wir nun die Rotationen. Ist r die zugehörige Quantenzahl, so hat man für die Lösung von (70)

$$(71) \quad W^{(4)} = W_{nsr}^{(4)}; \quad \varrho_{ns}^0 = \varrho_{nsr}^0(\vartheta)$$

zu schreiben. Sodann kann man (67) lösen und schließlich auch (64). Doch hat es keinen Sinn, die Formeln explizite anzuschreiben.

Es ist klar, daß das Verfahren sich fortsetzen läßt, ohne das sich etwas prinzipiell Neues dabei ergibt. Die höheren Näherungen beschreiben die Koppelungen zwischen Rotationen, Schwingungen und Elektronenbewegungen. Neue Quantenzahlen außer den bereits eingeführten treten nicht mehr auf.

Wir fassen nun die charakteristischen Züge der gefundenen Lösung zusammen. Das augenfälligste Ergebnis ist, daß zur vollständigen Bestimmung der Eigenfunktionen auch nur in nullter Ordnung die Lösung der Näherungs-Differentialgleichungen bis zur 4. Ordnung notwendig ist; man hat nämlich

$$(72) \quad \psi_{nsr}(x, \zeta, \vartheta) = \varphi_n^0(x, \zeta, \vartheta) \sigma_{ns}^0(\zeta) \varrho_{nsr}^0(\vartheta) + \dots,$$

wo φ_n^0 die Eigenfunktion der Elektronenbewegung bei festgehaltenen Kernen, σ_{ns}^0 die der Kernschwingungen und ϱ_{nsr}^0 die der Rotationen sind. Dabei sind die Schwingungskordinaten ζ_i von einer Gleichgewichtslage ξ_i aus zu zählen, die durch die Forderung bestimmt ist, daß in ihr die Energie der Elektronenbewegung $V_n(\xi)$ ein Minimum ist. Die Bestimmung der drei Funktionen φ_n^0 , σ_{ns}^0 , ϱ_{nsr}^0 liefert zugleich die Energie bis zur 4. Ordnung einschließlich:

$$(73) \quad W_{nsr} = V_n^0 + \kappa^2 W_{ns}^{(2)} + \kappa^4 W_{nsr}^{(4)} + \dots;$$

1) H. A. Kramers und W. Pauli, Ztschr. f. Phys. 13. S. 343, 351. 1923.

dabei ist V_n^0 der Minimalwert der Elektronenenergie, der die betrachtete ruhende Molekel kennzeichnet, $W_{ns}^{(2)}$ die Energie der Kernschwingungen, $W_{nsr}^{(4)}$ enthält (neben Zusatzgliedern zur Schwingungsenergie) die Energie der Rotationen. In dieser Näherung (bis κ^4) erscheinen also die drei Grundtypen der Bewegung „separiert“; will man ihre Koppelungen untersuchen, muß man höhere Potenzen von κ berücksichtigen.

Auf Grund von (72) lassen sich Aussagen über die Übergangswahrscheinlichkeiten (Intensitäten von Bandenlinien) machen.

Das elektrische Moment der Molekel \mathfrak{M} setzt sich aus einem Anteil der Kerne \mathfrak{P} und einem Anteil der Elektronen p_x zusammen; eine Komponente sei

$$(74) \quad \mathfrak{M}_x = \mathfrak{P}_x + p_x, \quad \begin{cases} \mathfrak{P}_x = \sum_l e_l X_l, \\ p_x = e \sum_k x_k. \end{cases}$$

Hieraus bilde man der Reihe nach die Matrixelemente bezüglich der $x_k, \zeta_i, \vartheta_j$; zunächst ist

$$(75) \quad (p_x)_{n' n} = \int p_x \varphi_n^0 \overline{\varphi_{n'}^0} dx$$

eine Funktion der ζ_i, ϑ_j , sodann sind

$$(76) \quad (p_x)_{n' s} = \int (p_x)_{n'} \sigma_{ns}^0 \overline{\sigma_{n' s}^0} d\zeta, \quad (\mathfrak{P}_x)_{n' s} = \int \mathfrak{P}_x \sigma_{ns}^0 \overline{\sigma_{n' s}^0} d\zeta$$

nur noch Funktionen der ϑ_j , endlich

$$(77) \quad \begin{cases} (p_x)_{n' s r} = \int (p_x)_{n' s} \varrho_{nsr}^0 \overline{\varrho_{n' s' r}^0} d\vartheta, \\ (\mathfrak{P}_x)_{n' s r} = \int (\mathfrak{P}_x)_{n' s} \varrho_{nsr}^0 \overline{\varrho_{n' s' r}^0} d\vartheta \end{cases}$$

numerische Konstanten, die die Ausstrahlung und die Übergangswahrscheinlichkeit für $nsr \rightarrow n's'r'$ bestimmen. Diese schrittweise Bildung kann man so interpretieren: Zu jedem Elektronensprung $n \rightarrow n'$ gehört ein virtueller Oszillator mit dem Moment $(p_x)_{n'}$; aus diesem gewinnt man die Matrix $(p_x)_{n' s}$, die

einem System von Schwingungsbanden (Übergänge $s \rightarrow s'$) entspricht, nach einer von der üblichen etwas abweichenden Regel, indem man eine Eigenfunktion des untern, eine des obern Elektronenniveaus benutzt [Formel (76)]. Das Entsprechende

wiederholt sich bei den Linien einer Bande (Übergänge $r \rightarrow r'$). Darin sind die zuerst von Franck¹⁾ angegebenen, von Condon²⁾ weiter ausgeführten Abschätzungen der Intensität von Schwingungsbanden enthalten. Diese wird nämlich bestimmt durch den Verlauf der Funktionen $V_n(\xi)$, $V_{n'}(\xi)$; nur in der Umgebung ihrer Minima sind die zugehörigen Eigenfunktionen σ_{ns}^0 , $\sigma_{n's'}^0$ merklich von Null verschieden, ihr Produkt also nur dann, wenn diese Bereiche übereinander greifen. Wenn die Funktion $V_n(\xi)$ bei einem Elektronensprung $n \rightarrow n'$ nur wenig in ihrem Verlauf verändert wird, werden die Banden mit kleiner Änderung von s intensiv sein; sobald aber $V_n(\xi)$ sich bei dem Sprunge $n \rightarrow n'$ stark verlagert, wird ein Übereinandergreifen der Intervalle, in denen σ_{ns}^0 und $\sigma_{n's'}^0$ nicht verschwinden, nur bei größeren Differenzen $s - s'$ möglich sein. Diese Verhältnisse sind von Condon quantitativ diskutiert worden. Ähnliche Betrachtungen müssen sich mutatis mutandis auch für die Rotationen durchführen lassen.

§ 7. Spezialfall der zweiatomigen Molekeln

Als Beispiel wollen wir die zweiatomigen Molekeln kurz behandeln. Bei diesen hat man außer der Resonanzentartung, die von der Gleichheit der Elektronen herrührt, noch eine weitere Entartung, indem zu jedem Energiewert zwei Bewegungen gehören, bei denen der Drehimpuls um die Kernverbindungsline entgegengesetzt gleich ist. Da es sich uns hier aber nicht um die wirkliche Diskussion der Feinstruktur der Banden handelt, wollen wir auch von dieser Entartung absehen; wir beschränken also unsere Betrachtung auf Fälle, wo der Drehimpuls um die Achse verschwindet bzw. die Energie der Elektronenbewegung nicht oder nur wenig von ihm abhängt.

Bei zwei Kernen haben wir nur *eine* ξ Koordinate, den Kernabstand ξ , und 5 ϑ -Koordinaten, nämlich die Koordinaten des Schwerpunktes X_0 , Y_0 , Z_0 und die Polarkoordinaten ϑ , ω der Kernverbindungsline (Achse).

1) J. Franck, Trans. Faraday Soc. (1925).

2) E. Condon, Phys. Rev. 28. S. 1182. 1926; Proc. Nat. Acad. 13. S. 462. 1927.

Die kinetische Energie der Kerne wird

$$(78) \quad T_K = -\kappa^4 \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left\{ \Delta_0 + \frac{\mu}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{\mu}{\xi^2} \Delta_\vartheta \right\},$$

wo

$$(79) \quad \kappa = \sqrt[4]{\frac{m}{M_1 + M_2}}, \quad \mu = \frac{(M_1 + M_2)^2}{M_1 M_2}$$

und

$$(80) \quad \begin{cases} \Delta_0 = \frac{\partial^2}{\partial X_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_0^2}, \\ \Delta_\vartheta = \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \omega^2} + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) \end{cases}$$

gesetzt ist.

Wir haben also:

$$(81) \quad \begin{cases} H_{\xi\xi} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \mu \frac{\partial^2}{\partial \xi^2}, \\ H_{\xi\vartheta} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{2\mu}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi}, \\ H_{\vartheta\vartheta} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\Delta_0 + \frac{\mu}{\xi^2} \Delta_\vartheta \right). \end{cases}$$

Ersetzt man hier ξ durch $\xi + \kappa \zeta$ und entwickelt nach κ , so erhält man:

$$(82) \quad \begin{cases} H_{\zeta\zeta}^0 = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \mu \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2}, \\ H_{\zeta\zeta}^{(p)} = 0, \quad p = 1, 2, \dots \end{cases}$$

$$(83) \quad \begin{cases} H_{\zeta\vartheta}^0 = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{2\mu}{\xi} \frac{\partial}{\partial \zeta}, \\ H_{\zeta\vartheta}^{(1)} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{2\mu}{\xi^2} \zeta \frac{\partial}{\partial \zeta}, \\ \dots \end{cases}$$

$$(84) \quad \begin{cases} H_{\vartheta\vartheta}^0 = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\Delta_0 + \frac{\mu}{\xi^2} \Delta_\vartheta \right), \\ H_{\vartheta\vartheta}^{(1)} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{2\mu}{\xi^3} \zeta \Delta_\vartheta. \\ \dots \end{cases}$$

Der Kernabstand ξ bestimmt sich durch die Gleichung

$$(85) \quad V'_n = \frac{dV_n}{d\xi} = 0.$$

Die Gleichung der Kernschwingungen (45) lautet hier:

$$(86) \quad \left\{ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \frac{\mu}{m} \frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{1}{2} \zeta^2 V_n''(\xi) W_n^{(2)} \right\} \chi_n^0 = 0.$$

Setzt man nun

$$(87) \quad \begin{cases} a = \frac{8\pi^2}{\hbar^2} \frac{m}{\mu} W_n^{(2)}, & b = \frac{8\pi^2}{\hbar^2} \frac{m}{2\mu} V_n'', \\ \eta = \zeta \sqrt[4]{b}, \end{cases}$$

so hat man¹⁾

$$\left\{ \frac{d^2}{d\eta^2} + \left(\frac{a}{\sqrt{b}} - \eta^2 \right) \right\} \chi_n^0 = 0.$$

Die Eigenwerte sind

$$\frac{a}{\sqrt{b}} = 2s + 1 \quad (s = 0, 1, 2, \dots),$$

die Eigenfunktionen

$$\sigma_{ns}^0 = e^{-\frac{\eta^2}{2}} H_s(\eta),$$

wo H_s das s -te Hermitesche Polynom ist.

Die Schwingungsenergie ist also:

$$\begin{aligned} x^2 W_{ns}^{(2)} &= a \frac{\hbar^2}{8\pi^2} \frac{x^2 \mu}{m} = (2s + 1) \sqrt{b} \frac{\hbar^2}{8\pi^2} \frac{x^2 \mu}{m} \\ &= (s + \frac{1}{2}) h \cdot \frac{1}{4\pi} \sqrt{x^4 \frac{\mu}{m} V_n''} \end{aligned}$$

oder

$$(88) \quad x^2 W_{ns}^{(2)} = (s + \frac{1}{2}) h v_0;$$

dabei ist

$$(89) \quad \frac{1}{4\pi} \sqrt{x^4 \frac{\mu}{m} V_n''} = \frac{1}{4\pi} \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) V_n''} = v_0$$

die Frequenz des Oszillators.

Wir stellen nun die Gleichung (69) für die Rotationen auf, verzichten aber auf ausführliche Angabe der Korrektur an der Schwingungsenergie. Da hier $H_{\zeta\phi}$ nach (81) die Ableitungen nach den \mathcal{G}_j gar nicht enthält, so kommt für uns in (69) nur der Term $(H_{\phi\phi}^0)_n$ in Betracht; alle übrigen Glieder fassen wir in die Konstante C_{ns} zusammen. Dann lautet die Rotationsgleichung (69):

$$(90) \quad \left\{ (H_{\phi\phi}^0)_n + C_{ns} - W^{(4)} \right\} \varrho_{ns}^0 = 0.$$

1) S. E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 79. S. 361, § 3. 1926.

Indem wir in $H_{\vartheta\vartheta}^0$ den translatorischen Anteil weglassen, haben wir nach (70) und (84) für eine beliebige Funktion $f(\vartheta)$:

$$\overline{(H_{\vartheta\vartheta}^0)_n} f(\vartheta) = -\frac{\hbar^2 \mu}{8\pi^2 m \xi^2} \int \overline{\varphi_n^0} \Delta_{\vartheta} (\varphi_n^0 f) dx$$

und nach (80)

$$\Delta_{\vartheta} (\varphi_n^0 f) = \varphi_n^0 \Delta_{\vartheta} f + f \Delta_{\vartheta} \varphi_n^0 + 2 \left(\frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial \varphi_n^0}{\partial \omega} \frac{\partial f}{\partial \omega} + \frac{\partial \varphi_n^0}{\partial \vartheta} \frac{\partial f}{\partial \vartheta} \right).$$

Daher wird

$$\begin{aligned} \overline{(H_{\vartheta\vartheta}^0)_n} f = & -\frac{\hbar^2 \mu}{8\pi^2 m \xi^2} \left\{ \Delta_{\vartheta} f + f \cdot \int \overline{\varphi_n^0} \Delta_{\vartheta} \varphi_n^0 dx \right. \\ & \left. + 2 \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial f}{\partial \omega} \int \overline{\varphi_n^0} \frac{\partial \varphi_n^0}{\partial \omega} dx + 2 \frac{\partial f}{\partial \vartheta} \int \overline{\varphi_n^0} \frac{\partial \varphi_n^0}{\partial \vartheta} dx \right\}. \end{aligned}$$

Indem wir Δ_{ϑ} in der Form

$$\Delta_{\vartheta} = \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \omega^2}$$

schreiben, sehen wir, daß es angebracht ist, folgende Abkürzungen einzuführen:

$$(91) \quad \begin{cases} \overline{\Theta}_n = \int \overline{\varphi_n^0} \frac{\partial \varphi_n^0}{\partial \vartheta} dx, & \overline{\Omega}_n = \int \overline{\varphi_n^0} \frac{\partial \varphi_n^0}{\partial \omega} dx, \\ \overline{\Theta}_n^2 = \int \varphi_n^0 \frac{\partial^2 \varphi_n^0}{\partial \vartheta^2} dx, & \overline{\Omega}_n^2 = \int \overline{\varphi_n^0} \frac{\partial^2 \varphi_n^0}{\partial \omega^2} dx. \end{cases}$$

Diese Größen sind die Diagonalelemente der Matrizen von p_{ϑ} , p_{ω} bzw. p_{ϑ}^2 , p_{ω}^2 (von einem Faktor $\frac{\hbar}{2\pi^2}$ bzw. $-\frac{\hbar^2}{4\pi^2}$ abgesehen), bedeuten also die Mittelwerte der zu dem Eulerschen Winkel gehörigen Drehimpulse der Elektronenbewegung, bzw. die Mittelwerte ihrer Quadrate. Dann lautet die Gleichung (90) ausführlich:

$$(92) \quad \begin{cases} \left\{ \left(\frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + 2 \overline{\Theta}_n \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \overline{\Theta}_n^2 \right) + \operatorname{ctg} \vartheta \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta} + \overline{\Theta}_n \right) \right. \\ \left. + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \omega^2} + 2 \overline{\Omega}_n \frac{\partial}{\partial \omega} + \overline{\Omega}_n^2 \right) \right. \\ \left. + \frac{8\pi^2 m \xi^2}{\hbar^2 \mu} (W^{(4)} - C_{ns}) \right\} \varrho_{ns}^0 = 0. \end{cases}$$

Sie ist der von Kramers und Pauli aufgestellten Gleichung für den Rotator mit eingebautem Schwungrad sehr ähnlich; der Unterschied besteht im wesentlichen darin, daß bei diesen Autoren statt der Quadratmittel $\overline{\Theta}_n^2$, $\overline{\Omega}_n^2$ die Quadrate der Mittelwerte, $\overline{\Theta}_n$, $\overline{\Omega}_n$ auftreten.

Übrigens läßt sich die Abhängigkeit der Größen (91) von

den Winkeln ϑ , ω durch eine elementare Betrachtung feststellen, wenn man annimmt daß für diesen Zweck die Diagonalelemente der quantenmechanischen Matrizen durch die entsprechenden klassischen Mittelwerte ersetzt werden dürfe. Die Bewegung des Drehimpulsvektors der Elektronenbewegung kann man zerlegen in eine unregelmäßige Schwankung ohne mittlere Rotation und eine überlagerte gleichförmige Rotation um die Molekelachse. Die Schwankung ersetzen wir im Mittel durch einen festen Vektor; dieser rotiert dann gleichförmig um die Achse. Man hat also dasselbe Verhalten wie bei einem symmetrischen Kreisel, dessen Drehimpuls bezogen auf ein im Kreisel festes Bezugssystem die Komponenten L , M , N haben möge. Aus diesen lassen sich die Komponenten des Drehimpulses, die zu den Winkeln ϑ , ω gehören, so ausdrücken¹⁾:

$$\begin{aligned}\Theta &= L \cos \vartheta & - M \sin \vartheta, \\ \Omega &= L \sin \vartheta \sin \gamma + M \sin \vartheta \cos \gamma + N \cos \vartheta;\end{aligned}$$

dabei ist γ der Winkel der Eigenrotation um die Achse. Durch Mitteilung über γ folgt daraus:

$$\begin{aligned}\overline{\Theta} &= 0, & \overline{\Omega} &= N \cos \vartheta, \\ \overline{\Theta^2} &= \frac{1}{2}(L^2 + M^2), & \overline{\Omega^2} &= \frac{1}{2}(L^2 + M^2) \sin^2 \vartheta + N^2 \cos^2 \vartheta.\end{aligned}$$

Hier hat man N mit der Quantenzahl p zu identifizieren, die den Drehimpuls um die Achse gibt, und $\frac{1}{2}(L^2 + M^2)$, $\frac{1}{2}N^2$ mit den Quadratmitteln $\overline{p_{\perp}^2}$, $\overline{p_{\parallel}^2}$ des gesamten Elektronendrehimpulses senkrecht und parallel zur Achse; da N konstant ist, gilt $\overline{p_{\parallel}^2} = p^2$. Man hat also schließlich

$$(93) \quad \begin{cases} \overline{\Theta_n} = 0, & \overline{\Omega_n} = p \cos \vartheta, \\ \overline{\Theta_n^2} = \overline{p_{\perp}^2}, & \overline{\Omega_n^2} = \overline{p_{\perp}^2} \sin^2 \vartheta + p^2 \cos^2 \vartheta. \end{cases}$$

Dieses Resultat bedarf aber natürlich einer strengen quantenmechanischen Nachprüfung; vermutlich ist p^2 durch $p(p+1)$ zu ersetzen.

Durch das Eigenwertproblem (92) wird die Größe $\frac{8\pi^2 m \xi^2}{h^2 \mu} W^{(4)}$ gleich einer numerischen Funktion der Rotationsquantenzahl r , etwa gleich $g_{ns}(r)$; für die Rotationsenergie folgt also

$$(94) \quad \kappa^4 W_{nsr}^{(4)} = \frac{h^2 \mu \kappa^4}{8\pi^2 m \xi^2} g_{ns}(r) = \frac{h^2}{8\pi^2 J} g_{ns}(r),$$

1) Vgl. etwa: F. Klein und A. Sommerfeld, Theorie des Kreisels 1. S. 108.

wo

$$(95) \quad J = \frac{m}{\mu \kappa^4} \xi^2 = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \xi^2$$

das Trägheitsmoment der Kerne im Gleichgewichte ist.

Eine Diskussion der höheren Näherungen hat ohne Eingehen auf die Entartungen keinen Sinn und soll hier unterbleiben.

Dagegen wollen wir noch kurz zeigen, daß man die zweiatomige Molekel durch ein ganz anderes Störungsverfahren behandeln kann, dessen klassisches Analogon von Born und Hückel¹⁾ durchgeführt worden ist. Dabei wird als ungestörte Bewegung nicht das Elektronensystem bei ruhenden Kernen genommen, sondern bei gleichförmiger Rotation der Kerne.

§ 8. Unabhängige Behandlung der zweiatomigen Molekeln

Wir gehen auf die Gleichung (12) zurück und schreiben sie unter Einsetzen von (11):

$$\{H_0 + \kappa^4 (H_{\xi\xi} + H_{\xi\phi} + H_{\phi\phi}) - W\} \psi = 0.$$

Bei den zweiatomigen Molekeln besteht nun die Besonderheit, daß $H_{\xi\phi}$ von \mathcal{O} überhaupt nicht abhängt. In diesem Falle führt die Methode zum Ziele, Translationen und Rotationen sogleich abzuseparieren. Man hat nämlich nach (81) (unter Weglassung des Translationsgliedes):

$$(96) \quad \left\{ H_0 - \frac{\hbar^2 \mu}{8\pi^2 m} \kappa^4 \left(\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{1}{\xi^2} \Delta_{\phi} \right) - W \right\} \psi = 0.$$

Setzt man nun

$$(97) \quad \psi = Y_r(\mathcal{O}, \omega) \Psi_r(x; \xi),$$

wo Y_r eine Kugelfunktion r -ter Ordnung ist, also der Gleichung

$$\Delta_{\phi} Y_r + r(r+1) Y_r = 0$$

genügt, so behält man für Ψ_r die Bedingung

$$(98) \quad \left\{ H_0 - \frac{\hbar^2 \mu}{8\pi^2 m} \kappa^4 \left(\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} - \frac{r(r+1)}{\xi^2} \right) - W \right\} \Psi_r = 0.$$

Nun ersetzen wir wieder ξ durch $\xi + \kappa\zeta$, fragen also nach Schwingungen um den Zustand gleichförmiger Rotation. Bezeichnen wir die Energie dieses Zustandes mit

$$(99) \quad R = \frac{\hbar^2 \mu \kappa^2}{8\pi^2 m} \frac{r(r+1)}{\xi^2} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 J} r(r+1)$$

1) M. Born und E. Hückel, Phys. Ztschr. 24. S. 1. 1923.

und setzen

$$(100) \quad W = E + R,$$

so wird die Gleichung (98)

$$(101) \quad (H^0 + \kappa H^{(1)} + \kappa^2 H^{(2)} + \dots - E) \Psi_r = 0,$$

wo

$$(102) \quad \left\{ \begin{array}{l} H^0 = H_0^0, \\ H^{(1)} = H_0^{(1)} + \zeta R', \\ H^{(2)} = H_0^{(2)} + \frac{1}{2} \zeta^2 R'' - \frac{h^2 \mu}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2}, \\ H^{(3)} = H_0^{(3)} + \frac{1}{6} \zeta^3 R''' - \frac{h^2 \mu}{8\pi^2 m} \frac{2}{\zeta} \frac{\partial}{\partial \zeta}, \\ \dots \end{array} \right.$$

$H_0^0, H_0^{(1)}, \dots$ bedeuten die früher ebenso bezeichneten Operatoren. Es gelten alle Formeln von § 2 unverändert. Die Näherungsgleichungen lauten

$$(103) \quad \left\{ \begin{array}{l} a) (H^0 - E^0) \Psi_r^0 = 0, \\ b) (H^0 - E^0) \Psi_r^{(1)} = (E^{(1)} - H^{(1)}) \Psi_r^0, \\ c) (H^0 - E^0) \Psi_r^{(2)} = (E^{(2)} - H^{(2)}) \Psi_r^0 + (E^{(1)} - H^{(1)}) \Psi_r^{(1)}, \\ \dots \end{array} \right.$$

Die erste hat die Lösung

$$(104) \quad E^0 = V_n(\xi), \quad \Psi_r^0 = \Psi_{rn}^0 = \sigma_{rn}^0(\zeta) \varphi_n^0(x; \xi),$$

wo $V_n(\xi), \varphi_n^0(x; \xi)$ die früher eingeführten Funktionen und $\sigma_{rn}^0(\zeta)$ vorläufig willkürlich ist. Die Integrierbarkeitsbedingung für (103b) lautet

$$(E^{(1)} - H_{nn}^{(1)}) \sigma_{rn}^0(\zeta) = 0.$$

Nun ist nach § 2, (26a)

$$H_{nn}^{(1)} = (H_0^{(1)})_{nn} + \zeta R' = V_n^{(1)} + \zeta R' = \zeta \frac{d}{d\xi} (V_n + R).$$

Daher folgt, wie früher (§ 4), daß

$$(105) \quad E^{(1)} = 0, \quad \frac{d}{d\xi} (V_n + R) = 0.$$

Diese Bedingung besagt offenbar, daß bei der ungestörten Rotation Gleichgewicht herrschen muß zwischen der Zentrifugalkraft und der quasielastischen Kraft, die infolge der Elektronenbewegung einer Verrückung der Kerne widersteht. Die Zentrifugalkraft ist nämlich

$$-\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right) \frac{p_r^2}{\xi^3} = -\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right) \frac{h^2}{4\pi^2} \frac{r(r+1)}{\xi^3},$$

wo der quantenmechanische Wert $\frac{h}{2\pi} \sqrt{r(r+1)}$ für den Drehimpuls p_r eingesetzt ist, und das stimmt nach (99) und (95) mit R' überein.

Aus der Beziehung (105) hat man den Gleichgewichtsabstand ξ_r zu berechnen, der noch von der Rotationsquantenzahl r abhängt. Für kleine Werte der Rotationsenergie R kann man ξ_r nach Potenzen von

$$(106) \quad \beta = \kappa^4 \frac{\mu}{m} \frac{h^2}{4\pi^2} r(r+1) = \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right) \frac{h^2}{4\pi^2} r(r+1)$$

entwickeln; man erhält¹⁾

$$(107) \quad \xi_r = \xi + \frac{1}{\xi^3 V_n''} \beta - \frac{3}{\xi^5 V_n''^2} \left(1 + \frac{\xi}{6} \frac{V_n'''}{V_n''}\right) \beta^2 + \dots$$

Da β von der Ordnung κ^4 ist, wird man bei systematischem Vorgehen nur so viele Glieder dieser Reihe gebrauchen, als dem Grade der Approximation beim Störungsverfahren entspricht.

Indem wir uns nun diesem wieder zuwenden, wollen wir uns kurz fassen, da die Methode dieselbe ist wie früher, nur vereinfacht durch die Vorwegnahme der Rotationen. Die Lösung von (103b) lautet entsprechend (42)

$$(108) \quad \Psi_{rn}^{(1)} = \sigma_{rn}^0 \varphi_n^{(1)} + \sigma_{rn}^{(1)} \varphi_n^0$$

und die Integrabilitätsbedingung von (102c) liefert

$$\{H_{nn}^{(2)} + (H_{nn}^{(1)})^{(1)} - E_n^{(2)}\} \sigma_{rn}^0 = 0.$$

Das ist aber die Schwingungsgleichung

$$(109) \quad \left\{ -\frac{h^2 \mu}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{1}{2} \xi^2 (V_n'' + R') - E_n^{(2)} \right\} \sigma_{rn}^0 = 0.$$

Es wird also, wie in § 7,

$$(110) \quad \kappa^2 E_{rns}^{(2)} = \left(s + \frac{1}{2}\right) h v_r,$$

wo die Frequenz

$$(111) \quad v_r = \frac{1}{4\pi} \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right) (V_n'' + R')}$$

1) Man kann diese Formel einfach aus der zitierten Arbeit von Born und Hückel entnehmen.

noch von der Rotationsquantenzahl r abhängt, die in R vorkommt.

Ferner wird, wie in § 7,

$$(112) \quad \sigma_{rns}^0 = e^{-\frac{\eta^2}{2}} H_s(\eta)$$

mit

$$(112a) \quad \eta = \zeta \sqrt[4]{b}, \quad b = \frac{8\pi^2}{h^2} \frac{m}{2\mu} (V_n'' + R').$$

Das Verfahren läßt sich in der bekannten Weise fortsetzen. Man findet $E^{(3)} = 0$, während $E^{(4)}$ außer der Abweichung vom harmonischen Schwingungsgesetz auch eine Koppelung mit der Elektronenbewegung enthält. Doch würde die ausführliche Angabe der Formeln aus dem Rahmen dieser Abhandlung fallen, die nur das Prinzip der Entwicklung zur Darstellung bringen soll; auch hat die Durchrechnung der höheren Näherungen nur Sinn, wenn gleichzeitig die Entartungen berücksichtigt werden.

(Eingegangen 25. August 1927)
